

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-153923

(43)Date of publication of application : 13.06.1990

(51)Int.Cl.

C08G 64/30

(21)Application number : 63-308388

(71)Applicant : NIPPON G I PLAST KK

(22)Date of filing : 06.12.1988

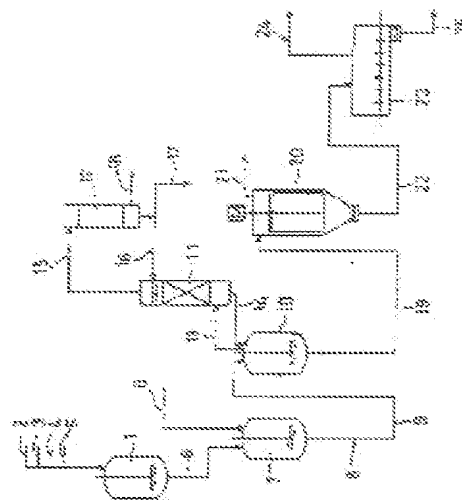
(72)Inventor : TOMINARI KENICHI
KANAZAWA AKIO
SHIGETA YASUJIRO

(54) PRODUCTION OF POLYCARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title high-molecular weight polymer having improved mechanical properties and color tone by subjecting an aromatic organic dihydroxyl group compound and a carbonic acid diester in a molten state to polycondensation successively in a specific tank type reaction tank, a thin film type evaporator and a horizontal stirring polymerization tank.

CONSTITUTION: A mixture of an aromatic organic dihydroxyl group compound and a carbonic acid diester in a molten state is fed to one or more tank type reaction tanks 1, 7 and 10 having an agitating element attached to a vertical revolving shaft, subjected to polycondensation to form a polymer having 0.05-0.4dl/g intrinsic viscosity $[\eta]$ (measured in CH_2Cl_2 at 20° C), which is sent to a thin film type evaporator 20. A thin film of the polymer is formed, subjected to polycondensation while evaporating formed phenol, etc., to give a polymer having 0.1-0.5dl/g $[\eta]$. The polymer is then fed to a horizontal stirring polymerization tank 23 having an agitating element with length L and diameter D perpendicularly attached to a horizontal revolving shaft and 1-15 L/D and subjected to polycondensation to give the aimed polymer having 0.3-1.0dl/g $[\eta]$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-153923

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 84/30識別記号
NPU庁内整理番号
6904-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 ポリカーボネートの製造方法

⑯ 特 願 昭63-308388

⑰ 出 願 昭63(1988)12月6日

⑱ 発 明 者 富 成 研 一 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 金 澤 明 郎 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑳ 発 明 者 重 田 安 治 郎 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉑ 出 願 人 日本ジーイープラス株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

特許 公開 審判

1. 発明の名称

ポリカーボネートの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 芳香族系有機二水素置換化合物と炭酸ジエステルとを溶媒を媒介してポリカーボネートを生産するに際して、

上記モノマー混合物を加熱下に、炭酸回転軸と、この炭酸回転軸に取り付けられた炭酸膜とを具備する少なくとも1基以上の炭酸反応槽に供給して炭酸反応を行ない、20℃の塩化メチレン溶液中で測定した炭酸粘度[η]が0.05~0.4 dl/gであるポリカーボネートを得る第1炭酸反応工程と、

上記第1炭酸反応工程で得られたポリカーボネートを、このポリカーボネートの炭酸を形成するとともに炭酸により生成したフェノールなどの副産物を一部を炭酸モノマーを炭酸をせる少なくとも1基以上の炭酸反応槽に供給して炭酸反

炭酸を行ない、上記炭酸粘度[η]が0.1~0.5 dl/gであるポリカーボネートを得る第2炭酸反応工程と、

上記第2炭酸反応工程で得られたポリカーボネートを、水平回転軸と、この水平回転軸にほぼ垂直に取り付けられた相互に不連続な炭酸膜とを有し、かつ水平回転軸の長さをとし、炭酸膜の回転速度を Ω としたときに $1/\Omega$ が1~15である少なくとも1基以上の炭酸反応槽に供給して炭酸反応を行ない、上記炭酸粘度[η]が0.3~1.0 dl/gであるポリカーボネートを得る第3炭酸反応工程とからなることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、ポリカーボネートの製造方法に関し、さらに詳しくは、芳香族系有機二水素置換化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応によるポリカーボネートの製造方法に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。このようなポリカーボネートを製造する方法の一つに、ビスフェノールなどの芳香族系有機二水素系化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとを溶融状態でエステル交換反応（縮合反応）させる方法がある。たとえばベルギー特許第632549号（1954年）明細書には、少量のエステル交換反応触媒の存在下で、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートとを溶融状態でエステル交換反応を行なって副生するフェノールを脱離してポリカーボネートを得る方法が開示されている。上記溶融状態で行なわれるエステル交換反応は、一般に過熱反応であり、副生するフェノールは、微沸混合下で、エステル交換反応開始に必要な最低温度約150度から約350度まで反応温度を徐々に上げるとともに、大気圧から約0.1mmHgまで反応圧力を徐々に下げることによって反応混合物から密去される。

しかしながら、上記いずれの方法も、副生するフェノールなどの留出物を反応混合物から満足できるほど効率よく密去するという効果を上げるに至っていない。

ところで、エステル交換反応の最終段階における縮合反応器として槽型反応器を用いる場合には、反応混合物の単位処理量当たりの蒸発表面積を大きくすることができないため、反応混合物の槽型反応器における停留時間を長くする必要があり、したがって、反応混合物は長い蒸発管を流ることになるため、得られる生成物の着色度が高くなるという問題点がある。

また、エステル交換反応の最終段階における縮合反応器として遠心分離型蒸発器を用いる場合には、反応混合物の単位処理量当たりの蒸発表面積を大きくすることができるので、反応混合物の遠心分離型蒸発器における停留時間を短くすることが出来る。しかしながら、生成するポリマーの一部は、回転軸、羽根、内駆動軸などに付着して長い蒸発管を流るため、蒸発した分解物がポリ

メーに混入するという問題点がある。また、反応混合物の粘度が高くなっていく（反応条件によって異なるが約10,000～100,000ポイズ以上）ため、副生するフェノールなどの留出物を反応混合物から効率よく密去することが困難となるという問題点があった。

この問題点を解決するため、従来、エステル交換反応は、反応混合物の粘度が比較的低い状態において通常の微沸条件下で低分子量プレポリマーを合成する前駆縮合段階と、反応混合物の粘度が高くなった状態において特殊な微沸形式を用いて高分子量ポリマーを合成する後駆縮合段階とに分けて行なわれている。低分子量プレポリマーを合成する前駆縮合段階でのエステル交換反応は、一般に槽型反応器が用いられ、回分式または連続式で行なわれる。また高分子量ポリマーを合成する後駆縮合段階でのエステル交換反応は、微沸管が特殊な形状である微沸管束付を槽型反応器を用いる回分式、または遠心分離型蒸発器、ベント式押出機などを用いる連続式で行なわれる。

マーに混入するという問題点がある。

また、エステル交換反応の最終段階における縮合反応器として1輪のベント式押出機を用いる場合には、生成するポリマーの一部がスクリー部に付着するため、好ましくない着色生成物が得られるという問題点がある。

また、エステル交換反応の最終段階における縮合反応器としてセルフスクリーニングタイプの2輪ベント式押出機を用いる場合には、ポリマーがスクリー部に付着することはほとんどないため、着色生成物が生じることはない。しかしながら、この2輪ベント式押出機は、装置構造上ホールドアップが小さく、単位処理量当たりの蒸発コストが非常に高くなるため、スケールアップにも限界がある。したがって、反応混合物の停留時間を強力短縮する必要があり、前駆縮合反応段階と比較して反応温度、真空度をともにより厳しい条件にしなければならないため、生成するポリマーが特に反応温度の影響により着色、変質するという問題点がある。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、優れた機械的性質を有し、しかも色調が改良されたポリカーボネートを得ることができるようなポリカーボネートの製造方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るポリカーボネートの製造方法は、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとを逐次縮合してポリカーボネートを製造するに際して、

上記モノマー混合物を溶解する、垂直回転軸と、この垂直回転軸に取り付けられた攪拌翼とを具備する少なくとも1基以上の撹拌反応槽に供給して縮合反応を行ない、20℃の塩化メチレン溶液中で測定した屈折率 $[n_D]$ が0.05~0.44/gであるポリカーボネートを得る第1縮合反応工程と、

上記第1縮合工程で得られたポリカーボネートを、このポリカーボネートの薄膜を形成すると

ともに反応により生成したフェノールなどの抽出物および一部未反応モノマーを蒸発させる少なくとも1基以上の蒸発脱溶剤装置に供給して蒸発脱溶剤を行ない、上記屈折率 $[n_D]$ が0.1~0.544/gであるポリカーボネートを得る第2縮合反応工程と、

上記第2縮合工程で得られたポリカーボネートを、水平回転軸と、この水平回転軸にほぼ直交に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼とを有し、かつ水平回転軸の長さを l とし、攪拌翼の回転直径を D としたときに l/D が1~1.5である少なくとも1基以上の撹拌脱溶剤装置に供給して蒸発脱溶剤を行ない、上記屈折率 $[n_D]$ が0.3~1.044/gであるポリカーボネートを得る第3縮合反応工程とからなることを特徴としている。

本発明によれば、優れた機械的性質を有し、しかも色調が改良された高分子量のポリカーボネートを製造することができる。

発明の具体的説明

以下、本発明に係るポリカーボネートの製造方法を具体的に説明する。

本発明ではポリカーボネートを製造するに際して、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとが用いられる。

本発明で用いられる芳香族系有機二水酸基化合物とは、下記式〔I〕



(式中Xは、 $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり、 R_1 および R_2 は水素原子または1個の炭化水素基であり、 R_2 は2個の炭化水素基である。また芳香族は、1個の炭化水素基を有していてもよい。)で示される化合物である。

このような芳香族系有機二水酸基化合物としては、具体的に、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシ-1-ブチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-2-プロピルフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルジフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシアリールスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシアリールスルホキシド類、4,4'-

ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類などが用いられる。

これらのうちでは、特に3,3'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

また炭酸ジエステルとしては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、o-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネートなどが用いられる。

これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

またこれらの炭酸ジエステルは、ジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有していてもよい。このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルなどが例示できる。

上記のようなジカルボン酸あるいはジカルボン

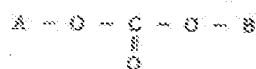
酸エステルを炭酸ジエステルと併用した場合には、ポリエステルポリカーボネートが得られるが、本発明のポリカーボネートの製造方法には、このポリエステルポリカーボネートの製造方法も含まれる。

本発明でポリカーボネートを製造するに際して、上記のような炭酸ジエステルは、芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、1.01~1.30モル好ましくは1.02~1.20モルの量で用いられる。

本発明では、上記のような芳香族系有機二水酸基化合物とジフェニルカーボネート類とを溶融重合してポリカーボネートを製造するに際して、反応系に末端封止剤として炭素数が17~50好ましくは17~40の炭酸ジエステルを、芳香族系有機二水酸基化合物に対して0.05~10モル%好ましくは0.5~7モル%あるに好ましくは1~5モル%の量で存在させて製造することも可能である。

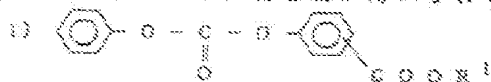
末端封止剤としての炭素数が17~50の炭酸

ジエステルとしては、通常、一般式

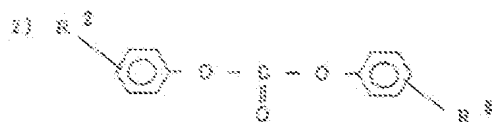


(式中、Aは炭素数6~25の基であり、Bは炭素数10~25の基である。)で示される化合物が用いられる。

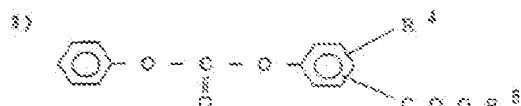
上記のような炭酸ジエステルとしては、具体的には、下記のような化合物が用いられる。



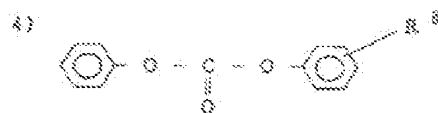
(式中、 R^1 は炭素数3から18の炭化水素基である)



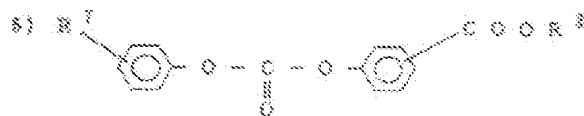
(式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ同一であってもよく、また異なってもよく、 R^2 は炭素数1から19の、 R^3 は炭素数4から19の炭化水素基である)



(式中、 R^4 は炭素数が1から17の炭化水素基であり、 R^5 炭素数が1から11の炭化水素基である)



(式中、 R^6 は炭素数4から19の炭化水素基である)



(式中、 R^7 および R^8 はそれぞれ同一であってもよく、また異なってもよく、 R^7 は炭素数1から19の、 R^8 は炭素数3から18の炭化水素基である)

上記のような本発明で用いられる末端封止剤としての炭酸ジエステルとしては、より具体的には、

以下のような化合物が好ましく用いられる。

カルボプロトキシフェニルフェニルカーボネート、メチルフェニルブチルフェニルカーボネート、エチルフェニルブチルフェニルカーボネート、ジブチルジフェニルカーボネート、ジフェニルフェニルカーボネート、ジビフェニルカーボネート、トリルフェニルブチルフェニルカーボネート、ジクミルフェニルカーボネート、ナフチルフェニルフェニルカーボネート、ジナフチルフェニルカーボネート、カルボプロトキシフェニルフェニルカーボネート、カルボヘプトキシフェニルフェニルカーボネート、カルボメトキシブチルフェニルフェニルカーボネート、カルボプロトキシフェニルメチルフェニルフェニルカーボネートなどである。

このような炭酸ジエステルを末端封止剤として用いる場合は、予め反応系に金属添加しておいてもよく、また予め反応系に一部添加しておき、反応の進行に伴って炭酸を添加してもよい。さらに場合によっては、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの置換反応が一部進行した後

に、反応系に金属添加してもよい。

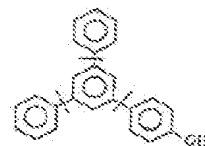
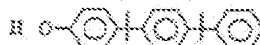
本発明では、また末端封止剤として、反応系に炭酸数が10～40好ましくは15～40のアルキルフェニル類を、芳香族系有機二水酸基化合物に対して0.05～10モル%好ましくは0.5～7モル%さらには好ましくは1～5モル%の量で存在させて、ポリカーボネートを製造することも可能である。

本発明では、炭酸数が10～40のアルキルフェニル類として、以下のような化合物が用いられる。

o-o-ブチルフェニル
o-o-ブチルフェニル
p-o-ブチルフェニル
o-i-ソブチルフェニル
o-i-ソブチルフェニル
p-i-ソブチルフェニル
o-i-ブチルフェニル
o-i-ブチルフェニル
p-i-ブチルフェニル

o-o-ペンチルフェニル
o-o-ペンチルフェニル
p-o-ペンチルフェニル
o-o-ヘキシルフェニル
o-o-ヘキシルフェニル
p-o-ヘキシルフェニル
o-シクロヘキシルフェニル
o-シクロヘキシルフェニル
p-シクロヘキシルフェニル
o-フェニルフェニル
o-フェニルフェニル
p-フェニルフェニル
o-o-ノニルフェニル
o-o-ノニルフェニル
p-o-ノニルフェニル
o-クミルフェニル
o-クミルフェニル
p-クミルフェニル
o-ナフチルフェニル
o-ナフチルフェニル

p-ナフチルフェニル
2,6-ジ-1-ブチルフェニル
2,6-ジ-1-ブチルフェニル
2,4-ジ-1-ブチルフェニル
2,6-ジ-1-ブチルフェニル
2,6-ジクミルフェニル
2,6-ジクミルフェニル



などの構造をもつ1種のフェニル類である。

このようなアルキルフェニル類のうち、芳香族を2つ有する2種フェニル類が好ましく、特にp-クミルフェニル、p-フェニルフェニルなどが好ましい。

末端封止剤として、このようなアルキルフェニル類を用いる場合は、予め反応系に金属添加しておいてもよく、また予め反応系に一部添加し

ておき、反応の進行に伴って酸部を添加してもよい。さらに場合によっては、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの置換反応が一部進行した後に、反応系に金属添加してもよい。

本発明では、上記のような芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとを溶融置換合してポリカーボネートを製造するに際して、従来から公知の触媒あるいは本出願人によって新たに開発された触媒を用いることができる。たとえば、特公開38-874号公報あるいは特公開38-12842号公報に記載されて触媒、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛、カドミウム、スズ、アンチモン、鉛、マンガン、コバルト、ニッケルなどの金属の酢酸塩、炭酸塩、水酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコラートなどが用いられ、また含窒素塩基性化合物と水酸または水酸エステル、リン化合物などが用いられる。さらにその他チタン酸塩、ベンゼンスルホン酸塩なども用いら

れる。

これらの触媒は、原料として用いられる芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して 10^{-6} ~ 10^{-1} モル好ましくは 10^{-5} ~ 10^{-2} モルの量で用いられることが好ましい。

以下に特に好ましい触媒系について詳述する。

本発明では、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとを溶融置換合してポリカーボネートを製造するに際して、


(a) 含窒素塩基性化合物

(b) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物

(c) ホウ酸またはホウ酸エステルのうち(a)および(b)、(a)および(c)、(b)および(c)または(a)、(b)および(c)

からなる触媒を用いることが特に好ましい。

(a) 含窒素塩基性化合物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (Me₄NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (Et₄NOH)、テトラブチルア

モニウムヒドロキシド (Bu₄NOH)、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド (CH₂) (Me₃NOH) などのテトラアルキルまたはアリール、アルアリールアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、R₃NH₂ (式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである) で示される二級アミン類、R₂NH₂ (式中Rは上記と同じである) で示される一級アミン類、あるいはアンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me₄NBH₄)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu₄NBH₄)、テトラブチルアンモニウムトリオフェニルボレート (Bu₄NO₃P₃)、テトラメチルアンモニウムトリオフェニルボレート (Me₄NO₃P₃) などの塩基性塩などが用いられる。

これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が特に好ましい。

(b) アルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウムなどが用いられる。

また(b) アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどが用いられる。

(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとしては、ホウ酸または一般式B (OH)₃ (Bは、式中は、メチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリールなどであり、nは1、2または3である) で示されるホウ酸エステルが用いられる。

このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが用いられる。

上記のような(a) 含酸素塩基性化合物が用いられる場合は、芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ モル好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-2}$ モルの量で、(b) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物が用いられる場合は $10^{-6} \sim 10^{-1}$ モル好ましくは $10^{-1} \sim 10^{-4}$ モルの量で特に好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-4}$ モル量で用いられ、そして(c) ホウ酸またはホウ酸エステルが用いられる場合は $10^{-6} \sim 10^{-1}$ モル好ま

しくは $10^{-1} \sim 10^{-2}$ モルの量で特に好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-2}$ モル量で用いられる。

(a) 含酸素塩基性化合物が芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して 10^{-6} モル未満であると、エステル交換反応、重合反応が遅くなり、そのためアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の量を増加しなければならなくなり、その結果、得られるポリカーボネートの色相、耐熱性、耐水性などが低下する傾向が生じ、一方 10^{-1} モルを超えると、得られるポリカーボネートの色相および耐水性などが低下する傾向が生ずる。

また(b) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物が芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して 10^{-6} モル未満であると、重合活性、特に高温での重合速度が著しく低下する傾向が生じ、一方 10^{-1} モルを超えると、重合活性は向上するが、得られるポリカーボネートの色相、耐熱性、耐水性が低下する傾向が生ずる。

また(c) ホウ酸またはホウ酸エステルが芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して 10^{-6} モル

未満であると、熱重合後の分子量の低下が大きくなる傾向が生じ、一方 10^{-1} モルを超えると、得られるポリカーボネートの耐水性が低下する傾向が生ずる。

このように(a) 含酸素塩基性化合物と(b) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルのうち(a) および(b)、(a) および(c)、(b) および(c) または(a)、(b) および(c) からなる数種は、高い重合活性を有して高分子量のポリカーボネートを合成させることができ、しかも得られるポリカーボネートは、耐熱性および耐水性に優れ、その上色相が改良され、透明性に優れている。

次に、本発明に係るポリカーボネートの製造方法を図に描くを説明する。

第1図は、本発明に係るポリカーボネートの製造方法を実施するための代表的な工程図の一例である。

【第1製造方法工程図】

まず、原料バービツの槽型反応槽1に、原料モ

ノマーとして、たとえば芳香族系有機二水酸基化合物であるビスフェノールA、炭酸ジエステルであるジフェニルカーボネートをそれぞれ槽型状態にて原料導入管2、3 (ジカルボン酸エステルであるテレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルを用いる場合は4、5) を介して導入し、これらの原料モノマーを充分に攪拌混合した後、槽型状態にある上記モノマー混合物を、原料移送用導管6を介して、造膜用回転軸と、この造膜用回転軸に取り付けられた攪拌翼とを具備する槽型反応槽7に供給する。

この槽型反応槽7は、少なくとも1個以上のタービン翼、パドル翼、アンカー翼、ヘリカルリボン翼またはこれら翼に改良を加えた翼を具備している。本発明においては、このような槽型反応槽を少なくとも1個以上用いる。

エステル交換反応開始温度にコントロールされた上記槽型反応槽7において、モノマーまたはフェノール等に溶解した少量のホウ酸またはホウ酸エステルを導入管8を介してこの槽型反応槽7

に連続的に供給して操作を行なう。

次に、この反応混合物を、触媒導入管8'を介して金属触媒活性化合物および（または）、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を少量添加しながら副製原料移送用導管9を介して後述するような第1重縮合反応を行なうに適した温度・圧力条件にコントロールされた槽型反応槽10に供給し、上記反応混合物をさらに反応させてポリカーボネートを得る。

上記第1重縮合反応における反応温度は、通常50～270で、好ましくは150～260での範囲であり、また圧力は常圧から88H₂まで減圧することができ、この場合の減圧条件の下限の圧力は、400～68H₂、好ましくは300～68H₂の範囲に設定することができる。

この第1重縮合反応工程では、20で塩化メチレン溶液中で測定した粘度粘度[η]が0.01～0.4dl/g、好ましくは0.03～0.35dl/gであるポリカーボネートを得る。

法して重縮合反応を行なう。

この遠心薄層型反応装置9は、反応溶液を機械的遠心力、反応溶液の慣性力、分散装置などにより伝熱面に反応溶液の薄層を形成し、フェノールおよびモノマーの蒸発を促進させる方式の薄層型反応装置である。本発明においては、遠心薄層型反応装置などの薄層型反応装置を少なくとも1基以上用いる。

上記第2重縮合反応における反応温度は、通常180～385で、好ましくは200～270での範囲であり、また圧力は1～50H₂、好ましくは1～30H₂の範囲である。

この第2重縮合反応工程では、20で塩化メチレン溶液中で測定した粘度粘度[η]が0.1～0.5dl/g、好ましくは0.15～0.45dl/g、あるいは好ましくは0.15～0.4dl/gであるポリカーボネートを得る。

本発明の第1重縮合反応工程および／または第2重縮合反応工程で生成するポリカーボネートの粘度粘度[η]が0.3dl/gに達する段階ま

なお、この反応において副生するフェノールの蒸気および一部の未反応モノマーの蒸気を、導管11を介して蒸留槽12に導入し、遠流フェノール用導管13を介して供給される遠流フェノールと接触させて精留する。精留した未反応モノマーは、導管14を介して槽型反応槽10に再び供給される。一方フェノールの蒸気は、フェノールベーパー用導管15を介して凝縮器16に導入され凝縮する。凝縮したフェノールの一部は、遠流として蒸留槽12に導入し、残りのフェノールはフェノール回収用導管17を介して系外に放出され、また未凝縮のフェノールは、ベント用導管18を介してコールドトラップで捕集される。

【第2重縮合反応工程】

次に、上記第1重縮合工程で得られたポリカーボネートを、プレポリマー移送用導管19を介して遠心薄層型反応装置20に供給して、後述するような第2重縮合反応を行なうに適した温度・圧力条件下で、副生するフェノールおよび一部未反応モノマーをベント用導管21を介して系外に排

出反応が行なわれる反応装置において、ポリカーボネートの色調の観点から、反応装置を構成する機器、配管などの構成部品の原料モノマーまたは重合液に接する部分（以下、接触部と称する）の表面材料が、接触部の全表面積の少なくとも90%以上を占める割合で、ガラス、ニッケル、タンタル、クロム、テフロンのうち1種または2種以上から構成されていることが好ましい。本発明においては、接触部の表面材料が上記物質から構成されていればよく、上記物質と他の物質とからなる張り合わせ材料、あるいは上記物質と他の物質にメッキした材料などを表面材料として用いることができる。

【第3重縮合反応工程】

次に、上記第2重縮合反応工程で得られたポリカーボネートを、プレポリマー移送用導管22を介して、水平回転槽と、この水平回転槽には傾斜角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼とを有し、かつ水平回転槽の長さをLとし、攪拌翼の回転直径をDとしたときにL/Dが1～1.5である

樹脂複合重合槽23に供給して第3重合反応槽の温度・圧力条件下で、副生するフェノールおよび一価末端基モノマーをバント用導管24を介して系外に除去して重合反応を行なう。

この樹脂複合重合槽23は、一本または二本以上の水平な回転軸を有し、この水平回転軸に円板型、車輪型、楕円型、棒型、球型などの攪拌翼を1個または2個以上組合わせて、回転軸当たり少なくとも2段以上設置されており、この攪拌翼により反応溶液をかき上げまたは押し広げて反応溶液の表面更新を行なう樹脂複合重合槽である。本発明において、このような樹脂複合重合槽を少なくとも1基以上用いる。

上記第3重合反応槽における反応温度は、通常240～320で、好ましくは250～290℃の範囲であり、また圧力は4 mmHg以下、好ましくは2 mmHg以下である。

本発明によれば、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの混合物を溶媒下に、特定の樹脂反応槽にて重合反応を行ない、20℃の塩化メチレン溶液中で測定した極限粘度[η]が0.05～0.4 dl/gであるポリカーボネートを得る第1重合反応工程、

上記第1重合工程で得られたポリカーボネートを、特定の樹脂複合重合槽にて重合反応を行ない、上記極限粘度[η]が0.1～0.5 dl/gであるポリカーボネートを得る第2重合反応工程、および

上記第2重合工程で得られたポリカーボネートを、特定の樹脂複合重合槽にて重合反応を行ない、上記極限粘度[η]が0.3～1.0 dl/gであるポリカーボネートを得る第3重合反応工程を経てポリカーボネートを製造するので、優れた機械的性質を有し、しかも色調が改良された高分子量のポリカーボネートが得られる。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

本発明で用いられる樹脂複合重合槽は、縦置槽と、2軸バント式押出機と比較してホールドアップが大きいため、反応混合物の滞留時間を長くすることによって反応条件（特に温度）を下げることであり、より色調の改良された、機械的性質の優れたポリカーボネートを得ることが可能となる。

この第3重合反応工程では、20℃の塩化メチレン溶液中で測定した極限粘度[η]が0.3～1.0 dl/g、好ましくは0.33～0.9 dl/g、さらに好ましくは0.35～0.8 dl/gであるポリカーボネートを得る。

本発明においては、樹脂複合重合槽で重合反応を行なった後2軸バント式押出機を用いることもできる。本発明で2軸バント式押出機を用いる場合、即座の樹脂複合重合槽にて重合反応がかなり進んでいるため、2軸バント式押出機の反応条件を緩和することができ、ポリカーボネートの品質劣化を防止することが可能となる。

発明の効果

まず、実施例および比較例で得られたポリマーの極限粘度[η]、色相[b値]、ヘイズ、光透過率、アイゾット衝撃強度（ノッチ付）および末端水酸基濃度の試験方法を下記に示す。

【試験方法】

(1) 極限粘度[η]：塩化メチレン中（0.5 dl/g）、20℃でマウペロー粘度計を用いて測定した。

(2) 色相[b値]：2 mm厚のプレスシートのL*a*b値を日本電色工業製のColor and Color Difference Meter ND-1001Bを用い、透視法にて測定し、黄色度の尺度としても値を用いた。

(3) ヘイズ、(4) 光透過率：2 mm厚のプレスシートを用いて日本電色工業製のオートマチックデジタルヘイズメーター NDH-100にて測定した。

(5) アイゾット衝撃強度（ノッチ付）：2 mm厚のプレス板を用いて、ASTM D 256に従

い株式会社製のYSI-98を使用して測定した。

- (9) 末端水酸基濃度: 0.4 g のサンプルを 3 ml のクロロホルムに溶解し、40℃にて、日本電子製の¹³C-NMR OX-270で測定した。

実施例 1

ビスフェノール A 0.44 g-モル、ジフェニルカーボネート 0.49 g-モルを 250 リットル撹拌反応槽に仕込み、置換置換をした後に 140℃で溶解した。次にこれを 180℃まで昇温し、ほう酸を 0.11 g-モル添加し、30 分間撹拌する。次に触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを 0.11 g-モルおよび炭酸水素ナトリウムを 0.003 g-モル添加し、温度を 240℃まで上昇させると同時に圧力を徐々に 1.5 mmHg まで下げた。温度圧力を一定に保ち溜出するフェノールの量を測定し、溜出するフェノールがなくなった時点で溜出にて大気圧に戻した。反応に要した時間は 2 時間であった。得

られた反応物の極限粘度 [η] は 0.15 であった。

次にこの反応物をギヤポンプで昇圧し、遠心式濾過装置に導入し、反応を進めた。濾過装置の温度、圧力はそれぞれ 260℃、4 mmHg にコントロールした。濾過装置下流よりギヤポンプにて抜き出したプレポリマーはダイを通して商業雰囲気下でストランド状とし、カッターで切断し、ペレットとした。このプレポリマーの極限粘度 [η] は 0.35 であった。

次にこのプレポリマーを 280℃、0.4 mmHg にコントロールされた 2 軸撹拌型押出重合槽 (L/D=6、撹拌翼間径直径 150 mm、内容積 40 リットル) に押出機にて 20 mm/時間 で送り込み滞留時間 50 分にて重合させた。得られたポリマーの極限粘度 [η] は 0.62 であった。

他の試験結果を表 1 に示す。

実施例 2

実施例 1 において、ほう酸を 0.05 g-モル、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを

を行なった。

結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 と同様の方法にて 2 段階重合を行ない、極限粘度 [η] が 0.35 のプレポリマーを得た。このプレポリマーを 2 軸ペント式押出機 (35 mm L/D=30 同方向回転) に 5 mm/時間 で供給した。この時シリンダーの温度は 280℃で、ペント部の圧力を 0.4 mmHg にコントロールした。この時の滞留時間は 4 分であった。得られたポリマーの極限粘度 [η] は 0.47 であった。

他の試験結果を表 1 に示す。

比較例 2

比較例 1 において、触媒としてほう酸 0.22 g-モル、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを 0.22 g-モル、炭酸水素ナトリウムを 0.006 g-モル添加した以外は、比較例 1 の条件にて重合を行なってポリマーを得。得られたポリマーについて上記試験を行なった。

結果を表 1 に示す。

0.05 g-モルとした以外は、実施例 1 と同様の条件で重合を行なってポリマーを得。得られたポリマーについて上記試験を行なった。

結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 において、末端封止剤として 2-カルボメトキシ-5-(-ブチルフェニル)フェニルカーボネートをビスフェノール A に対して 5 モル % の割合で 2 段階重合反応で得られたプレポリマーに添加混合し、押出機を用いて 2 軸撹拌型押出重合槽に送り込む以外は、実施例 1 と同様の条件で重合を行なってポリマーを得。得られたポリマーについて上記試験を行なった。

結果を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 1 において、末端封止剤としてパラキシルフェノールをビスフェノール A に対し、5 モル % の割合で原料のビスフェノール A に混合した以外は、実施例 1 と同様の条件で重合を行なってポリマーを得。得られたポリマーについて上記試験

比較例 3

実施例 1 において、得られた第 2 段階縮合反応後のプレポリマーのペレットを押出機を用いて温度 280 で、圧力 0.4 MPa にコントロールされた遠心造粒造粒機に送り込み反応させた。得られたポリマーの固有粘度 $[\eta]$ は 0.60 であった。

他の試験結果を表 1 に示す。

表 1

	固有粘度 [η] dl/g	外 観 (目視)	色 相 [b 値]	ヘイズ [%]	光線透過率 [%]	アイゾット衝撃強度 [kg·cm/cm]	末端水酸基濃度 [%]
実施例 1	0.62	異常なし	1.0	0.7	90.1	103	5
実施例 2	0.57	異常なし	0.9	0.6	90.5	94	6
実施例 3	0.60	異常なし	1.0	0.6	90.3	101	0
実施例 4	0.58	異常なし	1.0	0.7	90.3	95	0
比較例 1	0.47	異常なし	1.6	1.0	89.5	75	10
比較例 2	0.58	異常なし	2.5	1.1	88.3	92	6
比較例 3	0.58	黒点異物有り	1.3	1.5	88.0	90	7

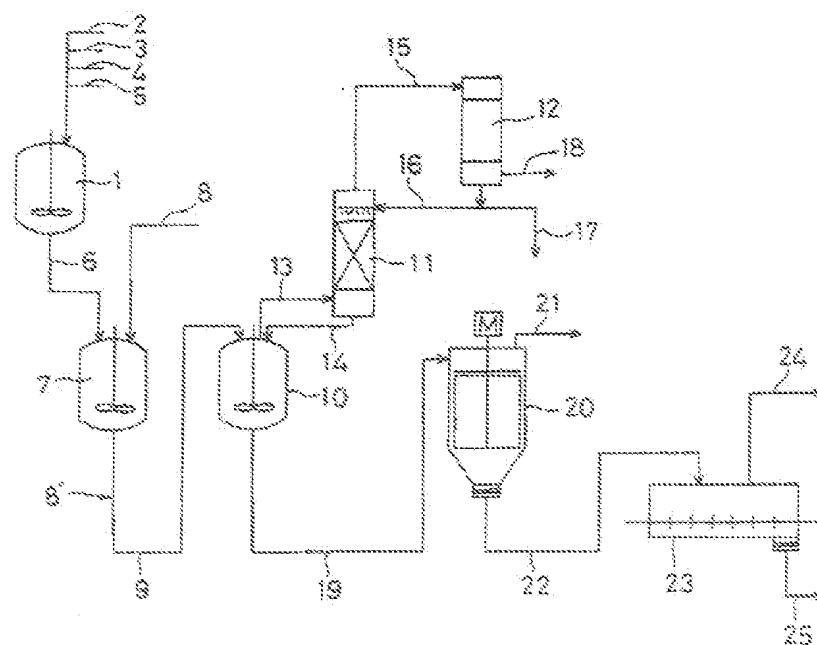
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明に係るポリカーボネートの製造方法を実施するための代表的な工程図の一例である。

- 1…槽型攪拌槽
- 2、3、4、5…原料導入管
- 7…槽型反応槽
- 8、8'…触媒導入管 11…蒸留塔
- 12…凝縮器
- 17…フェノール回収用導管
- 18…ベント用導管
- 20…遠心分離型蒸発装置
- 21…ベント用導管 23…後段攪拌混合槽
- 24…ベント用導管
- 25…取り出し口

代理人 弁理士 鈴木 敏 一 郎

第 1 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成5年(1994)11月29日

【公開番号】特開平2-153928
 【公開日】平成2年(1990)8月13日
 【年通号数】公開特許公報2-1540
 【出願番号】特願昭63-308388
 【国際特許分類第5版】
 C09C 64/20 NFH 2933-43

特 許 補 正 書

平成5年3月29日

特 許 庁 長 官 兼 法 務 省 長 官



1. 事件の表示
 昭和63年 特 許 願 第308, 388号
 昭和63年(2月6日提出の特許願(1))
2. 発明の名称
 ポリカーボネートの製造方法
3. 補正を請求する者
 事件との関係 特許出願人
 名 称 日本フレイブラスチックス株式会社
4. 代 理 人 (補正番号(1))
 住 所 東京都品川区西五反田二丁目19番2号
 商 号 ヒル 2 番
 電話番号(3(3)1(3(3)))
 氏 名 村野 金 雄 士 鈴木 俊 一 郎
5. 補正命令の日付
 自 然 雜 誌
6. 補正の対象
 明細書の「発明の名称(説明)」の欄。
7. 補正の内容
 説明の通り



補正の内容

- (1) 明細書第28頁第3行目から第4行目の「11」を介して第28頁第12行目に入し、第28頁第13行目を「13」を介して第28頁第11行目に入し、第28頁第13行目を「18」に訂正。
- (2) 明細書第28頁第8行目の「(第28)11」を「(第28)18」に訂正。
- (3) 明細書第28頁第10行目の「(第28)12」を「(第28)11」に訂正。
- (4) 明細書第28頁第2行目の「(第28)第28頁第28」を「(第28)第28頁第28」に訂正。
- (5) 明細書第28頁第3行目から第4行目の「(第28)第28頁第28」を削除。
- (6) 明細書第28頁第3行目の「(第28)第28」を「(第28)第28」に訂正。
- (7) 明細書第28頁第3行目の「(第28)第28」を「(第28)第28」に訂正。
- (8) 明細書第28頁第10行目、第14行目および第15行目の「(第28)第28」を削除。

- (8) 明細書第36頁第18行目の「2-1」を削除。
- (10) 明細書第37頁第1行目の「2-1」を削除。
- (11) 明細書第38頁第15行目、第18行目および第17行目の「2-1」を削除。
- (12) 明細書第40頁の表1を表2の如く改訂。

表 1

	極限粘度 [η] dl/g	外 観 (目視)	色 相 (b値)	ヘイズ [%]	光線透過率 [%]	アイソット衝撃強度 [kg・cm/cm]	末端水酸基濃度 [%]
実施例1	0.62	異常なし	1.0	0.7	90.1	103	5
実施例2	0.57	異常なし	0.9	0.6	90.5	94	6
実施例3	0.60	異常なし	1.0	0.6	90.3	101	0
実施例4	0.58	異常なし	1.0	0.7	90.3	95	0
比較例1	0.47	異常なし	1.6	1.0	89.5	75	10
比較例2	0.53	異常なし	2.5	1.1	88.3	92	6
比較例3	0.60	黒点異物有り	1.2	1.5	88.0	90	7